

537097

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050559 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 3/02 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015435
- (22) 国際出願日: 2003年12月2日 (02.12.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-350998 2002年12月3日 (03.12.2002) JP
特願2003-272467 2003年7月9日 (09.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 睦弘 (MARUYAMA, Mutsuhiro) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸379-1 サンハイム川島102 Shizuoka (JP). 孫 恩海 (SUN, En-Hai) [CN/JP]; 〒416-0944 静岡県富士市横割5-4-1-A303 Shizuoka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COPPER OXIDE ULTRAFINE PARTICLE

(54) 発明の名称: 酸化銅超微粒子

(57) Abstract: A copper oxide ultrafine particle soft agglomerate having an average primary particle diameter of not more than 100 nm and an average secondary particle diameter of not less than 0.2 μ m is disclosed. A method for producing such a copper oxide ultrafine particle soft agglomerate is also disclosed.

(57) 要約: 平均1次粒径及び平均2次粒径が、それぞれ100nm以下、0.2 μ m以上である、酸化銅超微粒子軟凝集体及びその製造方法が提供される。

WO 2004/050559 A1

明 細 書

酸化銅超微粒子

5 技術分野

本発明は、酸化銅超微粒子、及びその製造方法に関するものである。また本発明は酸化銅超微粒子が分散液中にコロイド状に分散したコロイド分散液、及びその製造方法に関するものである。本発明で得られる酸化銅超微粒子は、例えば、電子機器の実装分野において導電性ペースト・導電性インク等のフィラーとして用いることが可能である。また本発明で得られる酸化銅微粒子のコロイド分散液は低粘度の液体であるのでインクジェット法により基板上に塗布が可能であり、インクジェットインクとして用いることが可能である。

背景技術

1 次粒径が100nm未満である酸化銅超微粒子の製造には、通常は、反応で生成する粒子粒径の過度な増大を抑制するために、界面活性剤あるいは立体的に嵩高い特定の有機化合物で超微粒子表面を保護する方法がこれまでとられている。一般的には、これらの製造方法においては、酸化銅超微粒子は反応液中にコロイド状態で浮遊した状態で得られるので、不純物等の除去のために、反応液から粒子を固形分として分離するには高速の遠心分離工程が必要である。

20 以下、特に、酸化第一銅超微粒子に関し説明する。しかしながら、本発明は酸化第一銅超微粒子に限定されるものではなく、他の酸化銅についても同様に適用できる。

例えば、チャイニーズサイエンスブルチン 39号 1巻 pp. 14-18 1994年 (Chinese Science Bulletin, 1994, 39, 14-18) には、酢酸銅水溶液を界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸と共にトルエンに分散させた後、酢酸銅を還元することで、1次粒径が5~10nmで表面がドデシルベンゼンスルホン酸で覆われた酸化第一銅超微粒子が得られることが開示されている(方法1)。この方法はマイクロエマルション法と呼ばれ、油層であるトルエン中に直径数ナノ~数十ナノメートルの極微小水滴を生成させ、その極微小水滴

中に存在する酢酸銅を還元することにより、酸化第一銅を得る方法である。得られる酸化第一銅粒子のサイズは微小液滴程度に微粒子化され、かつ、微粒子は表面が界面活性剤に覆われて安定化される。

この方法で得られる酸化第一銅超微粒子は水あるいは油層中にコロイド状に浮遊した状態で得られるが、液中の不純物を除去し、超微粒子を溶液から固形分として分離するためには遠心分離工程が必要である。しかしながら、粒径が100 nm未満の超微粒子を遠心分離によって分離するのは容易ではなく、ローターの回転雰囲気減圧にして空気抵抗を減らすなどの操作が必要な超遠心分離装置が一般に必要となる。このため、生産性が低くなり、大量生産が必要な工業用途には実際上は使えないという問題がある。

一方、ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサイエティ 121巻 pp. 11595-11596 1999年 (Journal of American Chemical Society, 1999, 121, 11595-11596) には、特定の有機銅化合物を含むオクチルアミン溶液を250℃に加熱したヘキサデシルアミンに注入し、温度が230℃になった時に加熱をやめて冷却することによって、平均1次粒径が約7 nmで表面がオクチルアミンあるいはヘキサデシルアミンのいずれかあるいは両方の界面活性剤で覆われた酸化第一銅超微粒子の沈殿物が得られることが開示されている

(方法2)。この方法は、強い配位能力をもったアミノ基が酸化第一銅粒子生成の初期に粒子表面に配位して酸化第一銅の粒径増大を抑制しているものと推察される。

この方法では、酸化第一銅超微粒子が反応液中のコロイド状態でなく、沈殿物で得られるという特徴があり、遠心分離が不要であるので粒子の回収が容易であるというメリットがある。また、沈殿物自体は粒子表面がアミノ基含有有機物によって覆われた酸化第一銅超微粒子が互いに弱く凝集した軟凝集体であり、これはトルエン等の適切な分散媒に再分散させて酸化第一銅超微粒子コロイド溶液を得ることが可能である。しかしながら、これらの酸化第一銅超微粒子は粒子表面に分子量の大きい絶縁性の有機化合物を有するために、これらを導電性のフィラーとして用いる場合には導電性が悪いという問題がある。

一方、粒子表面に特別な界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物を有しない酸化

第一銅超微粒子の製造方法も知られている。

アンゲバンテ ケミ インターナショナル エディション、40巻、2号、p. 359、2001年 (Angewandte Chemie International edition, 2001, No. 40, Vol2, p359) には、アセチルアセトナト銅錯体を多価アルコールに溶解し微量の水を加えて190℃に加熱することにより、粒径が30～200 nmに分布をもつ酸化第一銅超微粒子が得られることが開示されている (方法3)。この方法で得られる酸化第一銅超微粒子は、界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物を有する場合に比べて、粒径が大きくなる傾向がある。さらに、得られる粒子は単分散性が高く、コロイド分散液として得られるため、副生成物を除去して酸化第一銅超微粒子を固形分として取り出すためには遠心分離が必要である。従って、上述のように、これらの遠心分離操作には手間と時間がかかるために、大量生産が必要な工業用途には適用しにくいという問題がある。

ジャーナル オブ コロイド アンド インターフェイス サイエンス 243巻、pp. 85-89 2001年 (Journal of Colloid and Interface Science 243, 85-89 (2001) には、少量の多価アルコールを添加剤として加えた硫酸銅のアルカリ水溶液にヒドラジンを加えて酸化第一銅超微粒子を生成する方法が記載されている (方法4)。この方法によって得られる酸化第一銅微粒子は1次粒径が9～30 nmと小さいため好ましく、また、2次粒径が200～1 μmの沈殿物を生成するために容易に反応液から分離できるというメリットがある。しかしながら、ここで得られる沈殿物は1次粒子間が強く凝集して2次粒子を形成した硬凝集体であり、この沈殿物はもはや分散媒へ再分散することが難しい。従って、得られた粒子を使って、酸化第一銅超微粒子が分散媒に浮遊した状態にあるコロイド溶液を調製することは不可能である。

一方、ツァイトシュリフト フュア アノルガニッシェ ウント アルゲマイネ ケミ 224巻、pp. 107-112 1935年 (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Bd. 224, 107-112 (1935) には、濃厚酢酸銅水溶液に20%ヒドラジン水溶液を加えて酸化第一銅粒子の沈殿物が得られることが記載されている (方法5)。しかしながら本文献には、原料である酢酸銅及びヒドラジンの添加量が明示されておらず、過剰のヒドラジンを添加すると金

属銅まで還元されると記載されているのみであって、かつ、得られる酸化第一銅の粒径の記載もない。

- 酸化第一銅超微粒子の製造に関して以上をまとめると、製造によって得られる酸化第一銅微粒子は、①反応液にコロイド状態で分散した状態で得られる場合
- 5 (方法1、方法3)と、②凝集した沈殿物として得られる場合(方法2、方法4)とがあるが、粒子の取り扱い性の観点では②の方が優れている。しかしながら、方法4の方法で得られる酸化第一銅超微粒子沈殿物は再分散不可能な硬凝集体であって、分散媒への再分散が困難であるという欠点を有する。一方、方法2の方法で得られる酸化第一銅沈殿物は、容易に分散媒に再分散して望みとする組成のコロイド分散液を容易に作成することが可能であるという長所を有するが、
- 10 粒子表面に絶縁性の界面活性剤を有しており、得られる粒子の実態は酸化第一銅と界面活性剤のコンポジットであって、例えば焼成して銅被膜を得るための導電性のフィラー等の用途には使いにくいという問題があった。

- 本発明の課題は、平均1次粒径が100nm以下の酸化銅超微粒子から構成され、分散媒に対して再分散が可能な酸化銅超微粒子軟凝集体、及びその製造方法を提供することである。また、別の課題は、酸化銅超微粒子が分散液中に分散したコロイド分散液の製造方法を提供することである。
- 15

発明の開示

- 本発明者らは、上記の如き状況にある酸化銅超微粒子について鋭意検討を進めた結果、本発明に至った。本発明は以下の通りの構成を有する。
- 20

(1) 平均1次粒径及び平均2次粒径が、それぞれ100nm以下、 $0.2\mu\text{m}$ 以上である酸化銅超微粒子軟凝集体。

(2) 平均1次粒径が25nm以下である(1)に記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。

- 25 (3) 平均1次粒径が10nm以下である(1)に記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。

(4) 粒子表面に界面活性剤又は嵩高い有機化合物を有しない、(1)～(3)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。

(5) 貧分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させることによって、酸化銅超微粒子

の生成と同時に、それらの軟凝集体を形成することを含む、(1)～(4)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(6) 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させること、及びその後酸化銅超微粒子間に凝集力を加えて酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを含む、(1)～(4)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(7) 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させると同時に、酸化銅超微粒子間に凝集力を加えて酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを含む、(1)～(4)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(8) 第1溶媒中で、平均1次粒径100nm以下の酸化銅超微粒子を合成すると同時に、平均2次粒径が0.2μm以上の酸化銅超微粒子軟凝集体を得る第1工程と、該第1工程で得られた軟凝集体を第1溶媒から分離する第2工程、第2工程で分離された軟凝集体を第2溶媒に再分散させて酸化銅超微粒子分散体を得る第3工程を含む酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(9) 第3工程で得られる酸化銅超微粒子分散体が、酸化銅超微粒子が分散体中において浮遊したコロイド状態にある、(8)に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(10) コロイド状態にある酸化銅超微粒子分散体中において、酸化銅超微粒子の平均2次粒径が、200nm未満である、(9)に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(11) 第2溶媒が酸化銅超微粒子の分散補助剤を含有する、(8)～(10)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(12) 分散補助剤が多価アルコールである、(11)に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(13) 多価アルコールの炭素数が10以下であることを特徴とする、(12)に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(14) (8)～(13)のいずれかの製造方法によって得られる、酸化銅超微粒子分散体。

(15) 酸化銅超微粒子を還元しうる還元剤を分散体中に0.01～50重量%含有する、(14)に記載の酸化第一銅超微粒子分散体。

(16) 平均1次粒径及び平均2次粒径が、それぞれ100nm以下、0.2μm未満である、酸化銅超微粒子。

(17) 平均1次粒径が、25nm以下である、(15)に記載の酸化銅超微粒子。

5 (18) 平均1次粒径が、10nm以下である、請求項15に記載の酸化銅超微粒子。

(19) 粒子表面に界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物を有しない、(16)～(18)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子。

(20) 請求項1～4のいずれかの酸化銅超微粒子軟凝集体を分散して酸化銅超
10 微粒子を得ることを含む、(16)～(19)のいずれかに記載の酸化銅超微粒子の製造方法。

(21) 分散媒中に浮遊した状態にある(16)～(19)のいずれかの酸化銅超微粒子を含む、酸化銅超微粒子コロイド分散液。

(22) 酸化銅超微粒子の総重量が全分散液重量に対し10重量%以上である、
15 (21)に記載の酸化銅超微粒子コロイド分散液。

(23) 酸化銅が酸化第一銅である、(1)～(4)のいずれかに記載の、酸化銅超微粒子軟凝集体。

(24) 酸化銅が酸化第一銅である、(5)～(7)のいずれかに記載の、酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

20 (25) 酸化銅が酸化第一銅である、(8)～(13)記載の、酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

(26) 酸化銅が酸化第一銅である、(14)又は(15)記載の、酸化銅超微粒子分散体。

(27) 酸化銅が酸化第一銅である、(16)～(19)のいずれかに記載の、
25 酸化銅超微粒子。

(28) 酸化銅が酸化第一銅である、(20)記載の、酸化銅超微粒子の製造方法。

(29) 酸化銅が酸化第一銅である、(21)又は(22)記載の、酸化銅超微粒子コロイド分散液。

(30) 水を10重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を、銅カルボキシル化合物1モルに対し0.4～5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて還元して酸化第一銅超微粒子を製造することを含む、(23)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

- 5 (31) 前記溶液中に、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物およびアミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機化合物が含まれている、(30)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(32) ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて銅カルボキシル化合物を還元する際に、塩基性化合物を加えることをさらに含む、(30)または

- 10 (31)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(33) 銅カルボキシル化合物が酢酸銅である、(30)～(32)のいずれかに記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(34) ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を20重量%より高い濃度に溶液に溶解させて反応液に添加する、(30)～(33)のいずれかに記載の

- 15 酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(35) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得ること、及び同コロイド分散液をさらに加熱して酸化第一銅超微粒子を軟凝集

20 させることを含む、(23)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(36) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得ること、及びこの分散液に酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを含む、

- 25 (23)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(37) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元すること、及び同時にジエチレングリコール中に、反応温度でジエチレングリコールに可溶な酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添

加することを含む、(23)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

(38)凝集剤がモノアルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、アミド化合物及びイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、(36)または(37)に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の
5 製造方法。

(39)ジエチレングリコール中に、銅化合物1モルに対し、30モル以下の水を含むことを特徴とする、(35)～(37)いずれかに記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体は、平均1次粒径及び平均2次粒径が、それ
10 ぞれ100nm以下、0.2μm以上であることを特徴とする。本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体は、2次粒径が大きいので固形物としての取り扱い性が優れる一方、容易に分散媒中に分散して、超微粒子が均一に分散した分散体を製造できるという特徴を有する。

一般に超微粒子の凝集形態には、微粒子同士が再分散可能な弱い力で引き合っ
15 ている軟凝集体と、微粒子同士が再分散不可能なほど強い結合で結びついた硬凝集体の2種類がある。軟凝集体は物理的・化学的な手法によって凝集体を構成する微粒子を開裂・分散することが可能である凝集体のことを指す。ここで物理的手法とは、超音波、ビーズミル、高速ジェットミル、スクリュウ攪拌、プラネタリーミキサー、3本ロール等により、凝集体に物理エネルギーを印加する手法で
20 ある。化学的手法とは、液中に酸・塩基を加えて分散液のpHを調整する等により、凝集体に化学エネルギーを印加する手法である。軟凝集体を分散させるには、構成する個々の微粒子間に働く引力を超えるエネルギーを与えて開裂・分散させればよい。一方、硬凝集体は物理・化学的手法によって構成する微粒子を開裂・分散することは難しい。

25 次に、2次粒径とは凝集状態にある超微粒子の粒径のことであり、レーザー散乱法でその平均粒径を見積もることができるし、また、代替的に粒子をスライドガラス上にとって通常の顕微鏡で実物観察してその平均値を見積もることができる。容易に軟凝集体を形成する傾向のある超微粒子は、得られた軟凝集体間にさらに弱い結合を形成して高次の構造体を形成する場合がある。高次構造体を形成

する場合には、高次構造体全体の大きさを2次粒径とする。こうした高次構造体は粒径が大きくなる傾向があるので、顕微鏡で実物観察することが好ましい。

1 次粒径とは、凝集体である2次粒子を構成する個々の酸化銅超微粒子の粒径、すなわち個々の微粒子の直径のことである。本発明の酸化銅超微粒子はその1次
5 粒径が極端に小さいので、電子顕微鏡により形態を観察してその大きさを見積もることができる。

凝集体の分散性は、分散処理前後における2次粒径の変化によりその度合いを見積もることができる。本発明においては、酸化銅超微粒子軟凝集体は、分散処理後の平均二次粒径（ R_2 ）が分散処理前の軟凝集体の平均2次粒径（ R_1 ）に
10 対し、 $R_1/R_2 > 5$ の関係を満たすような分散性を有することが好ましい。

本発明において酸化銅超微粒子の平均1次粒径は小さい方が分散媒への再分散性が良い傾向があり、好ましくは25 nm以下、さらに好ましくは10 nm以下である。平均1次粒径が100 nmを超えると、分散媒への再分散性が低下する傾向があるので好ましくない。

15 本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体の平均2次粒径は0.2 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、さらに好ましくは10 μm 以上である。平均2次粒径が0.2 μm 未満の場合には、粒子の粉体としての取り扱い性が低下する傾向があり好ましくない。

本発明の酸化銅超微粒子は粒子表面に界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物を有しないことが好ましい。表面の界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物は、粒子を導電性フィラーとして用いる場合に絶縁性成分となるので好ましくない。
20

ここで界面活性剤とは、親水基と親油基を分子中に有する両親媒性物質を指し、その種類としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非極性界面活性剤等がある。ここでは、低分子のアルコール化合物等の非両親媒性物質であ
25 って、粒子表面に配位・吸着して界面活性を示す化合物は除外する。界面活性剤の分子量等に特に制限はないが、例えば、新油性を発現するに十分な鎖長をもったアルキル基末端に、硫酸塩、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール等の親水基を有する化合物が例示できる。

嵩高い有機化合物とは、非両親媒性物質であって、炭素数の大きな有機化合物

であり、例えば、ドデシルベンゼン、トリデカン、ヘキサデカン等の化合物を指す。

これら、界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物の炭素数は通常は8以上の有機化合物を指す。

- 5 本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体は、1) 軟凝集体粒子の安定性、2) 軟凝集体の分散媒への再分散性、3) 再分散した酸化銅超微粒子分散体の安定性、4) 導電性インク又はフィラーとして使用する場合には焼成して得られる銅被膜の導電性や安定性等、の特性を悪化させない限りにおいて、金属銅等の副生成物を5重量%以下の範囲で含んでいてもよい。
- 10 次に、上記酸化銅超微粒子軟凝集体を製造する方法について記載する。本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法は次の(I)～(III)を包含する。
- (I) 貧分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させることによって、酸化銅超微粒子の生成と同時に、それらが軟凝集体を形成することを特徴とする酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- 15 (II) 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させた後に、酸化銅超微粒子間に凝集力を加えることで酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを特徴とする、酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- (III) 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させると同時に、酸化銅超微粒子間に凝集力を加えて酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを
- 20 特徴とする酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

上記において、酸化銅超微粒子の貧分散媒、良分散媒とは、それぞれ、酸化銅超微粒子の分散性が悪い分散媒、良い分散媒を意味する。良分散媒としては、分子中に2個以上の水酸基を有する多価アルコールを挙げることができる。多価アルコールのなかでも特に好ましい良分散媒はジエチレングリコールである。また、

25 貧分散媒としては、水等を挙げることができる。

次に、酸化銅超微粒子間に加える凝集力とは、凝集を引き起こす化学的あるいは物理的エネルギーを加えることであり、例えば、加熱によって超微粒子間の衝突頻度を高めて凝集を起こしやすくする方法、イオン性化合物を加えて酸化銅超微粒子間の静電反発力を弱めて凝集を起こしやすくする方法、貧分散媒を加える

方法、等を例示することができる。

以下には、特に酸化第一銅超微粒子軟凝集体の具体的な製造方法を説明する。

本発明の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の具体的な製造方法として、以下の

(i) ~ (i v) を挙げることができる。

- 5 (i) 水を10重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4~5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて還元し、酸化第一銅超微粒子を製造することを含む、酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- (i i) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物
10 からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得ること、及び同コロイド分散液をさらに加熱して酸化第一銅超微粒子を軟凝集させることを含む、酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- 15 (i i i) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得ること、及びその後このコロイド分散液に酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを含む酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- 20 (i v) 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元すること、及び同時にジエチレングリコール中に、反応温度で多価アルコールに可溶な酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを含む酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- 25

(i) の製造方法は、水を10重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4~5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて還元し、酸化第一銅超微粒子を製

造することを含む。この製造方法において使用される銅原料は、銅カルボキシル化合物である。銅カルボキシル化合物は、水を10重量%以上含む水溶液に溶ける限りにおいて、その化学組成に制限はない。例えば酢酸銅等の市販の銅カルボキシル化合物、銅塩とカルボキシル基含有化合物を反応させることによって得られる銅カルボキシル化合物等を用いることができる。銅カルボキシル化合物の中で、最も好ましい化合物は酢酸銅である。

銅塩とカルボキシル基含有化合物との反応に用いられる銅塩としては、水酸化銅、硝酸銅、炭酸銅等を例示できる。カルボキシル基含有化合物としては、化合物分子中にカルボン酸またはその塩を含む化合物であって、例えば、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、およびこれらの塩などが挙げられる。その一例を挙げると、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酢酸等がある。

銅塩とカルボキシル化合物との反応は、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を加えて酸化第一銅に変換する直前に同じ反応容器でおこなってもよく、あらかじめ別の反応容器中で行ってもよい。これらの銅カルボキシル化合物を15 種のみ、または2種以上を混合して用いてもよい。

本方法によると、銅カルボキシル化合物が溶解された、水を10重量%以上含む溶液に、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4～5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を投入し、銅カルボキシル化合物を還元することによって、平均1次粒径が100nm以下の酸化第一銅超微粒子が得られる。

20 ヒドラジン誘導体としては、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、 β ヒドロキシエチルヒドラジン等のアルキルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、中性硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等のヒドラジン塩類等が挙げられる。これらは、ヒドラジン以外の、構造上、窒素-窒素結合を有し、還元性を有する化合物である。ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体の中では、ヒドラジンが好ましい。ヒドラジンは、無水ヒドラジンおよび水加ヒドラジンのいずれも使用可能であるが、安全の観点からは、水加ヒドラジンが好ましい。

ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体が液体の場合、そのまま反応容器に投入してもよいし、希釈して反応容器に投入してもよい。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体が固体の場合、反応溶媒に溶かして、反応容器に投入す

るのが好ましい。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を希釈あるいは溶解する場合、溶液中におけるヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の濃度が低いと、得られる酸化第一銅超微粒子軟凝集体の1次粒径が大きくなる傾向があり、好ましくは20重量%より高い濃度が好ましく、さらに好ましくは60重量%以上の濃度が好ましい。

ヒドラジンの還元力を調整するために、反応生成物に影響を与えない範囲において、反応液またはヒドラジン水溶液に塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質の添加により、得られる酸化第一銅粒子の粒径が小さくなる場合があり、小粒径の酸化第一銅を得る場合に好ましい。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物が特に好ましい。

本発明において、添加するヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の量は、銅カルボキシル化合物1モルに対し、0.4～5.0モル、好ましくは0.9～2.0である。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体対銅カルボキシル化合物のモル比が0.4未満の場合、還元反応が遅くなり、酸化第一銅の平均1次粒径が100nmを越える。ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体対銅カルボキシル化合物のモル比が5.0を越えると、生成物が酸化第一銅のみではなく、銅粒子も50重量%以上生成する。

本方法(i)に用いられる反応媒体は、水単独、または水以外の有機化合物を90重量%以下含有する混合水溶液である。混合水溶液中の好ましい水の量の範囲は20重量%以上80%重量未満である。反応媒体に水以外の有機化合物を含む混合水溶液を用いると、得られる酸化第一銅超微粒子の平均1次粒径がより小さくなるので好ましい。

本方法(i)の反応媒体において用いられる有機化合物は、水に均一に混合し、還元剤であるヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体と反応しない限りにおいて制限はない。アルコール系化合物、エーテル系化合物、エステル系化合物、アミド系化合物等が使用可能である。取り扱いの観点から、室温において液状である有機化合物が好ましく、中でもアルコール系化合物が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリ

セリン、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール等が挙げられる。

- 5 反応液中の銅カルボキシル化合物の好ましい濃度は、反応液と銅カルボキシル化合物を合わせた重量に対して、好ましくは0.01重量%以上、50重量%以下、より好ましくは3重量%以上、20重量%以下である。

- 銅カルボキシル化合物は、反応液に実質的に溶解している必要があるが、その一部が反応溶媒に未溶解であっても酸化第一銅超微粒子を得る上で実質的には問題ない。銅カルボキシル化合物の濃度が0.01重量%未満では、1回の反応で得られる酸化第一銅微粒子の収量が少なくなり、50重量%を越えると、銅カルボキシル化合物と、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の反応が不均一になる場合がある。
- 10

- 本方法(i)において、最適な反応温度は、銅カルボキシル化合物と、ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体の組み合わせ、および反応液の選択によって変わるが、5℃以上85℃未満であることが好ましい。5℃未満の温度では、銅カルボキシル化合物の溶解度が低下して析出する場合があります、85℃以上では、得られる酸化第一銅の粒径が大きくなる傾向がある。例えば、銅カルボキシル化合物として酢酸銅を用い、水加ヒドラジンを還元剤に用いる場合には、最も好ましい温度範囲は15～35℃である。
- 15
- 20

本発明で得られる酸化第一銅超微粒子軟凝集体は、酸化第一銅超微粒子が互いに弱く接触して軟凝集体を形成しており、還元反応終了後には、反応器の底部に沈降物として得られる。

- 次に、(ii)の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法は、銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して酸化第一銅超微粒子を製造する際に、途中で得られる酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液をさらに加熱し、酸化第一銅超微粒子を軟凝集させることを特徴とする酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法である。
- 25

本製造方法で用いられる銅原料は、銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物である。

- 銅カルボキシル化合物は、上述した通り、銅塩とカルボキシル基含有化合物を
- 5 反応させることによって得られる。銅塩とカルボキシル基含有化合物との反応に用いられる銅塩としては、水酸化銅、硝酸銅、炭酸銅等を例示できる。カルボキシル基含有化合物としては、化合物分子中にカルボン酸またはその塩を含む化合物であって、例えば、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、およびこれらの塩などが挙げられる。その一例を挙げると、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酢酸
- 10 等がある。銅カルボキシル化合物の中で、最も好ましい化合物は酢酸銅である。

- 銅アルコキシ化合物は、アルコキシ基を含有する銅化合物である。アルコキシ基とはアルキル基が酸素と結合した形の1価の原子団であって、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、等が例示される。銅アルコキシ化合物としては、例えば、銅メトキシド、
- 15 銅エトキシド等が例示される。

- 銅ジケトナト化合物は、ジケトンキレート化合物を有する銅化合物である。ジケトンキレート化合物のなかで、 β ジケトンキレート化合物は安定な銅化合物を形成するので、本発明においても特に好ましく用いることが出来る。 β ジケトンキレート化合物を例示すると、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾ
- 20 イルトリフルオールアセトン、ジベンゾイルメタン、フロイルアセトン、トリフルオールアセチルアセトン、等である。銅ジケトナト化合物としては、例えば、銅アセチルアセトナト、銅ービス(2, 2, 6, 6-テトラメチル3, 5-ヘプタンジオネート)、等を例示することができる。

- 本製造方法(i i)においては、銅化合物をジエチレングリコール中で160
- 25 °C以上の温度で加熱して一旦酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得た後に、さらにこのコロイド分散液を加熱して酸化第一銅超微粒子軟凝集体が得られる。酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液は、黄色を呈するのでその生成は容易に判別可能である。本方法は、黄色のコロイド分散液が得られてから、引き続き同コロイド分散液を加熱することに特徴がある。黄色のコロイド分散液を得るための

加熱温度は、好ましくは160℃以上200℃未満である。160℃未満の温度では、反応に時間がかかりすぎるので好ましくなく、また、200℃以上では、反応が急激になって、硬凝集体が得られる場合があるので、好ましくない。

ここで黄色のコロイド分散液を得た後に、さらに加熱して軟凝集体を得るにあ
5 たって、その加熱温度は好ましくは30℃以上であり、さらに好ましくは100℃以上である。銅化合物から黄色のコロイド分散液を得るまでの温度を変えることなくその温度で加熱を継続してもよい。酸化第一銅超微粒子のコロイド化、及び軟凝集化の加熱反応温度が200℃を超えると再分散が不可能な硬凝集体が生成することがあるので、反応加熱温度の好ましい上限は200℃である。

10 反応途中で得られる酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液の加熱によって、反応液中に分散している酸化第一銅超微粒子間の衝突確率が増え、微粒子間の衝突によって酸化第一銅超微粒子が凝集を始め、時間と共に軟凝集体の大きさが大きくなり、ついには赤茶色の沈殿物を形成する。反応液中の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の2次粒径は、少量の反応液を適宜取り出して平均粒径を測定することで、
15 反応途中でモニターすることが可能である。平均2次粒径が所定の大きさになった時点で反応を止めてもよいし、反応液上澄みにもはや酸化第一銅コロイドの黄色が認められなくなった時点を反応終点としてもよい。

反応液を加熱し始めてから、黄色の酸化第一銅コロイド分散液が得られるまでの時間、及び、黄色の酸化第一銅コロイド分散液が得られてから軟凝集体の沈殿
20 物が得られるまでの時間は、反応液中に仕込む銅化合物の量及び種類、あるいは反応温度により異なる。例えば、コロイド化と軟凝集化を共に180℃で行なった場合、典型的には反応液を加熱し始めてから、黄色の酸化第一銅コロイド分散液が得られるまでの時間が1～5時間、黄色の酸化第一銅コロイド分散液が得られてから軟凝集体の沈殿物が得られるまでの時間が10分～1時間である。

25 次に(i i i)の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法は、銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得た後に、この分散液に、酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを特徴とする。本製造法で使用する

る銅化合物は、(i i) の製造方法と同一である。また、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得る際の反応温度は、好ましくは160℃以上200℃未満である。160℃未満の温度では、反応に時間がかかりすぎるので好ましくなく、また、200℃以上では、反応が急激になって、硬凝集体が得られる場合がある
5 ので、好ましくない。

酸化第一銅超微粒子の凝集剤としては、酸化第一銅超微粒子を軟凝集させるものであればその使用に特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。無機化合物としては、水、無機塩化合物、等を例示でき、無機塩化合物としては塩化ナトリウム、塩化カリウム等が例示できる。凝集剤は、反応溶媒
10 であるジエチレングリコールに溶解することが好ましく、凝集剤のなかで特に好ましいのは、モノアルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、イミド化合物、硫黄化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。室温で液状である化合物がさらに好ましく、
15 具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、酢酸エチル、蟻酸エチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等である。

本方法により酸化第一銅超微粒子軟凝集体を得るために必要なこれらの凝集剤
20 の添加量は、凝集剤の種類によって異なるため、得られる軟凝集体の2次粒径をモニターしながら凝集剤を添加すればよく、所定の粒径になったところで添加剤の添加を止めればよい。例えばN-メチルピロリドンを凝集剤として用いる場合には、酸化第一銅超微粒子を得る際に用いたジエチレングリコール溶媒と同体積～数倍体積量加えることで、目的の酸化第一銅超微粒子軟凝集体を得ることがで
25 きる。

次に、(i v) の製造方法は、銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元する際に、ジエチレングリコール中に、反応温度でジエチレングリコールに可溶な酸化第一銅超微粒子

の凝集剤を添加することを特徴とする酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法である。本製造方法で使用する銅化合物は (i i) の製造方法と同一である。

本製造方法において用いられる凝集剤は、無機化合物であっても有機化合物であってもよいが、有機化合物を用いる場合には、ジエチレングリコールを加熱する温度においてすべてが揮発しないことが好ましく、好ましい沸点は 160℃ 以上である。無機化合物としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩化合物が例示できる。凝集剤のなかで特に好ましいのは、モノアルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、ケトン化合物、アミド化合物、イミド化合物、硫黄化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。具体的には、オクタノール、ドデカノール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、γ-ブチラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等である。

本方法において酸化第一銅超微粒子軟凝集体を得るために必要なこれらの凝集剤の添加量は、凝集剤の種類によって異なるため、最終的に得られる軟凝集体の 2 次粒径をチェックしながら最適な凝集剤を決める必要がある。通常は、反応液全体に対し、0.1 重量% 以上 10 重量% 以下、さらに好ましくは 0.1 重量% 以上 5 重量% 以下である。

本製造方法における、反応液の加熱温度は、好ましくは 160℃ 以上 200℃ 未満である。160℃ 未満の温度では、反応に時間がかかりすぎるので好ましくなく、また、200℃ 以上では、反応が急激になって、硬凝集体が得られる場合があるので、好ましくない。

(i i) ~ (i v) の製造方法においては、いずれも反応媒体であるジエチレングリコールに、水を加えてもよい。水を加える場合、水の量は、銅化合物 1 モルに対し、30 モル以下、好ましくは 0.1 ~ 25 モルである。銅化合物 1 モルに対し、30 モル以下の水を加えることによって、銅化合物から酸化第一銅超微粒子コロイド化、及び、軟凝集化を比較的短時間に行なうことができる。加える水の量が多すぎると、得られる生成物中の酸化第二銅の割合が増加するので好ましくない。水の効果を有効に発揮させるためには、水の量は、銅化合物 1 モルに

対して0.1モル以上が好ましい。水を加える場合には加熱開始前にジェチレングリコールに加えることが好ましい。

(i i) ~ (i v) の製造方法においては、反応液中の銅化合物の濃度は、0.1重量%以上、50重量%未満であることが好ましい。銅化合物の濃度が0.1重量%未満では、1回の反応で得られる酸化第一銅微粒子の収量が少なすぎるので好ましくなく、また50重量%以上では、銅化合物のジェチレングリコールへの溶解性が充分でないので好ましくない。

(i) ~ (i v) の方法で得られる酸化第一銅超微粒子軟凝集体の沈殿物は、通常、個々の軟凝集体間がさらに弱く結合して高次の構造体を形成して沈殿している。

次に、酸化銅超微粒子分散体の製造方法について記述する。本発明の酸化銅超微粒子軟凝集体は、分散媒に容易に再分散が可能であり、2次粒径が低減した均一な分散体あるいは分散液を製造することが可能である。

本発明の酸化銅超微粒子分散体の製造方法は、第1溶媒中で、平均1次粒径100nm以下で平均2次粒径が0.2 μ m以上の酸化銅超微粒子の軟凝集体を得る第1工程と、該第1工程で得られた軟凝集体を第1溶媒から分離する第2工程、第2工程で分離された軟凝集体を第2溶媒に再分散させて酸化銅分散体を得る第3工程を含む。

第1工程は、第1溶媒中で、1次粒径100nm以下の酸化銅超微粒子を合成し、それらがお互いに弱く凝集した2次粒子の沈殿物を得る工程である。これは、例えば、上記の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法によって、反応液の底部に酸化第一銅超微粒子軟凝集体沈殿物を得る工程である。

次の第2工程は、前記第1工程で得られた軟凝集体の沈殿物を第1溶媒から分離する工程である。本方法では、第1工程において酸化銅超微粒子は軟凝集し、その軟凝集体は沈殿する程度に大きい2次粒径を有するので、反応液である第1溶媒からの分離は容易である。具体的には、分離の方法としては、デカンテーションで上澄みを取り除く方法、吸引ろ過する方法、等を例示することができる。分離した沈殿物は、その表面に反応副生成物等の不純物が付着している場合があるので、清浄な溶媒で洗浄することが好ましい。

次の第3工程は、第2工程で分離した軟凝集体を第2溶媒に再分散させて酸化銅超微粒子の分散体を得る工程である。本工程では、適当な容器に第2溶媒と、得られた軟凝集体と、必要に応じその他の添加剤を加えた後に、再分散処理を施せばよい。再分散処理の手法は、例えば、超音波処理、高速ジェットミル、等の

5 物理エネルギーを印加する物理的な方法によってもよいし、液中に酸・塩基を加えて分散液のpHを調整する等の化学的な方法によってもよい。これらの分散手段のうちの複数を組み合わせて分散を行ってもよい。ここで酸化銅超微粒子が再分散された状態とは、2次粒径が低減した酸化銅超微粒子が、分散媒中に均質に分布することが好ましい状態であり、コロイド状に浮遊した状態で存在してもよいし、分散媒等と酸化銅超微粒子が相互作用によってゲル化した状態で存在してもよい。

10

酸化銅分散体を得るために必要な分散時間は、分散方法にも依存するが、例えば、超音波法を用いる場合には、5分程度である。酸化銅超微粒子は、酸素によって酸化される場合があるので、これらの分散処理は、窒素雰囲気等の不活性雰囲気中で行なうのが好ましい。

15

第2工程で得られる酸化銅超微粒子軟凝集体は1次粒径が極めて小さく、かつ再分散処理によりその2次粒径を小さく出来るので、分散媒等を適切に選択することによって、酸化銅超微粒子が分散液中にコロイド状態で浮遊したコロイド分散液を製造することが可能である。酸化銅超微粒子の沈降のない安定なコロイド

20 分散液を得るためには、コロイド分散液中における酸化銅超微粒子の平均2次粒径は200nm未満であることが好ましい。より好ましくは100nm未満、さらに好ましくは50nm未満である。

第3工程で用いる第2溶媒は第1溶媒と同じであってもよいし、異なってもよい。分散液全体に対する酸化銅超微粒子の固形分の量は用途に応じて任意に

25 調整することが可能であるが、通常は0.1～80重量%になるように調整して使用される。得られるコロイド分散液を銅配線形成等の用途に用いる場合には、塗布膜中の固形分が高いことが好ましく、酸化銅超微粒子の重量は分散液全体に対して、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上が好ましい。

第3工程における、酸化銅超微粒子の弱く凝集した2次粒子の再分散処理において、すべての沈殿物が分散媒中に分散・浮遊できる程度にまで粒径が低減することが好ましい。しかし、再分散処理後においても、一部が沈殿する場合には、この沈殿物は、デカンテーションあるいは遠心分離等の手法により分離・除去する5 ことが可能である。また、分散媒中の酸化銅超微粒子のコロイド分散液の平均粒径を減少させるには、遠心分離等の手法により、大粒子を沈降除去させればよい。

第3工程においては、第2溶媒中に、酸化銅超微粒子を第2溶媒中に安定に分散させるための分散補助剤を添加してもよい。このような補助剤としては、水酸10 基、アミノ基、カルボキシル基等の極性基を有する低分子化合物、オリゴマー、ポリマーを例示できる。極性基を有する低分子化合物としては、アルコール系化合物、アミン化合物、アミド化合物、アンモニウム化合物、燐系化合物、等を例示できる。また、市販の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非極性界面活性剤等を例示できる。

15 極性基を有するポリマーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、等を例示できる。また、補助剤として、表面に極性基を有する無機あるいは有機粒子を用いることも可能であり、例えばシリカ粒子、ラテックス粒子を用い、これらの粒子表面に金属単体微粒子または金属化合物微粒子を担持・分散させることも可能である。液状の分散補助剤を第2溶媒20 として用いることももちろん可能である。

上記分散補助剤のうち、多価アルコールは特に好ましい。多価アルコールとは分子中に2個以上の水酸基を有する有機化合物のことであり、中でも炭素数が10以下の多価アルコールが好ましい。このような化合物として、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロ25 パンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセロール等を例示することが可能である。これらの多価アルコールは単独で用いてもよいし、複数の多価アルコールを混合して用いてもよい。

第3工程で得られた酸化銅超微粒子の分散液中の不純物をさらに低減させるためには、分散液中の酸化銅超微粒子を再度、上記に既に述べた方法により凝集・沈殿させ、沈殿物を第3溶媒から分離した後、該沈殿物を再び清浄な第3溶媒もしくはコロイド分散液が得られるように再分散が可能な他の清浄な分散溶媒に分散させる洗浄工程を複数回繰り返せば良い。

第3工程においては、分散液に粘度調整剤、還元剤、焼成助剤等の添加剤を加えてもよいし、また粘度を調整するために第2溶媒の一部を濃縮等によって除去しても良い。分散液に還元剤を加えると、酸化銅超微粒子の酸化が抑制される効果がある。さらに、得られる分散液を加熱して酸化銅を金属銅に変換し、導電性インク等の用途に用いる場合には、還元に要する加熱温度が低減されるという効果があり、特に好ましい。

用いられる還元剤としては、アルデヒド類、糖アルコール類、糖類、ヒドラジン及びその誘導体、ジイミド類、シュウ酸などを例示できる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピバリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、カプリルアルデヒド、ペラゴンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒド、ミリスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、パルミチンアルデヒド、マルガリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド、グリオキサール、スクシンジアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド等の脂肪族不飽和アルデヒド、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、 α -ナフトアルデヒド、 β -ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド、フルフラール等の複素環式アルデヒド等を例示できる。

ジイミド類は、例えば、アゾジカルボン酸塩、ヒドロキシルアミン-*O*-スルホン酸、*N*-アレンスルホニルヒドラジドまたは*N*-アシルスルホニルヒドラジドを熱分解することで得られる。*N*-アレンスルホニルヒドラジドまたは*N*-アシルスルホニルヒドラジドとしては、*p*-トルエンスルホニルヒドラジド、ベン

ゼンスルホニルヒドラジド、2, 4, 6-トリスイソプロピルベンゼンスルホニルヒドラジド、クロロアセチルヒドラジド、o-ニトロベンゼンスルホニルヒドラジド、m-ニトロベンゼンスルホニルヒドラジド、p-ニトロベンゼンスルホニルヒドラジド等を例示することができる。

- 5 糖アルコール類としては、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトース等を例示できる。また、糖類としては、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコース、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、
- 10 ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトース等を例示することができる。

- ヒドラジン及びその誘導体としては、ヒドラジン及びその抱水物以外に、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、 β -ヒドロキシエチルヒドラジン等のアルキルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、中性硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等の
- 15 ヒドラジン塩類等が挙げられる。

還元剤の含有量は、分散液総重量に対して、好ましくは0.01～50質量%、更に好ましくは0.01～30質量%である。

- 第3工程で使用しうる焼成助剤とは、第3工程で得られる酸化銅超微粒子分散
- 20 体を焼成して銅薄膜を形成する際に、より緻密で良質の銅薄膜を形成するための添加剤であり、このような焼成助剤としてはポリエーテル化合物を例示することができる。ポリエーテル化合物は、骨格中にエーテル結合を有する化合物であり、分散媒に均一に分散することが好ましい。分散媒への分散性の観点から、非結晶性のポリエーテル化合物が好ましく、中でも特に繰り返し単位が炭素数1～8の
- 25 直鎖状および環状のオキシアルキレン基である脂肪族ポリエーテルが好ましい。繰り返し単位が炭素数2～8の直鎖状及び環状のアルキレン基である脂肪族ポリエーテルの分子構造は、環状であっても直鎖状であっても分岐状であってもよく、2元以上のポリエーテルコポリマーあるいは直鎖状または分岐状で2元以上のポリエーテルブロックポリマーであっても良い。具体的には、ポリエチレングリコ

- ール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールのようなポリエーテルホモポリマーのほかに、エチレングリコール／プロピレングリコール、エチレングリコール／ブチレングリコールの2元コポリマー、エチレングリコール／プロピレングリコール／エチレングリコール、プロピレングリコール／エチレングリコール／ブチレングリコール、エチレングリコール／ブチレングリコール／エチレングリコールなどの直鎖状の3元コポリマーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。ブロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような2元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコールなどの直鎖状の3元ブロックコポリマーのようなポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。これらの化合物は、その末端がアルキル基等の置換基で修飾されていても構わない。
- 15 上記製造法により得られる酸化銅微粒子あるいは酸化銅超微粒子分散体は、酸化銅の粒径が極めて小さく、比較的容易に金属銅に還元されるので、銅配線形成材料、銅接合材料、銅メッキ代替材料等の用途に好ましく用いられる。具体的には、実装回路基板の配線及びピア埋め込み材料、実装回路基板の部品接合材料、フラットパネルディスプレイの電極材料、樹脂製品等への電磁シールド材料等の用途に好ましく用いられる。酸化銅の粒径が極めて小さいために、微細な配線形成が可能であるという特徴がある。これらの酸化銅超微粒子分散体は、スクリーン印刷法、ディスペンス法、インクジェット法、スプレー法等の塗布手法により、目的とする基材の上に塗布することが可能であり、なかでも、粘度の低い酸化銅コロイド分散液はインクジェット塗布が可能であり、インクジェットインクとして特に好適に用いることができる。さらに、酸化銅コロイド分散液は、微細加工を施したスタンプを用いて微細配線を形成する手法であるマイクロコンタクト印刷あるいはマイクロモールディング手法等のいわゆるソフトリソグラフィのインクとしても用いることが可能である。

上記製造法により得られる酸化銅微粒子あるいは酸化銅超微粒子分散体の別の

用途としては、木材防腐剤、船底塗料等の抗菌用途、あるいは、光電エネルギー変換材料等が挙げられる。

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。以下は、特に、酸化第一銅の場合について説明する

5 が、本発明は酸化第一銅超微粒子に限定されるものではない。

酸化第一銅超微粒子軟凝集体の平均二次粒径は、得られた沈殿物をスライドガラス上にとり、光学顕微鏡による表面観察において、視野の中から5個の粒子を任意に選び、その粒径の平均値を平均2次粒径とした。

10 酸化第一銅超粒子の平均一次粒径は、日本分光株式会社製透過型電子顕微鏡（JEM-4000FX）を用いて表面を観察して測定する。電子顕微鏡による表面観察において、視野の中から、一次粒子径が比較的そろっている個所を3ヶ所選択し、被測定物の粒径測定に最も適した倍率で撮影する。おのおのの写真から、一番多数存在すると思われる一次粒子を3点選択し、その直径をものさしで

15 測り、一次粒子径を算出する。これらの値の平均値を平均一次粒径とする。

得られた粒子が酸化第一銅であることは、株式会社リガク製X線回折装置（Rigaku-RINT 2500）を用いて、 36.5° 、および 42.4° にそれぞれ（111）、（200）面に由来する強い回折ピークを観測し、酸化第一銅のXRDパターンと一致することで確認する。

20 酸化第一銅超微粒子軟凝集体の分散媒への再分散性は、ソニックス アンド マテリアルズ社製の超音波分散機バイブラセル130ワットモデルを用い、出力30ワットで2分間分散処理を行なって評価した。超音波処理によって得られるコロイド分散液中の酸化第一銅の平均二次粒径は、大塚電子株式会社製濃厚粒度分布計（FPAR1000）を用い測定した。

25

<実施例1> 銅カルボキシル化合物／ヒドラジン化合物モル比依存性－1

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8gに精製水70mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.2になるように64重量%のヒドラジン抱水物2.6mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。沈殿

物の平均一次粒径は20 nm、平均2次粒径は800 μ mであった。本沈殿物1 gをジエチレングリコール9 gに入れ、超音波分散を施したところ、酸化第一銅のコロイド分散液が得られ、その分散液中の平均2次粒径は80 nmであった。

<実施例2> 銅カルボキシル化合物／ヒドラジン化合物モル比依存性－2

- 5 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.6になるように64重量%のヒドラジン抱水物1.32 mlを加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、30 nm、300 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は80 nmであった。
- 10 た。

<実施例3> 銅カルボキシル化合物／ヒドラジン化合物モル比依存性－3

- 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が3.0になるように64重量%のヒドラジン抱水物6.5 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、60 nm、200 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は120 nmであった。
- 15 た。

<実施例4> 銅カルボキシル化合物／ヒドラジン化合物モル比依存性－4

- 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。60℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.9になるように64重量%のヒドラジン抱水物2 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、50 nm、180 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は95 nmであった。
- 20 た。

<実施例5> 反応溶液中にアルコール化合物を含む例－1

- 25 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水50 mlおよびエチレングリコール20 mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.9になるように64重量%のヒドラジン抱水物2.0 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、10 nm、350 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散

液中の平均二次粒径は45 nmであった。

＜実施例6＞ 反応溶液中にアルコール化合物を含む例－2

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水40 mlおよびエタノール30 mlを加えた。室温25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が5 1. 1になるように64重量%のヒドラジン抱水物2. 4 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、10 nm、190 μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は40 nmであった。

＜実施例7＞ 水酸化銅と無水酢酸から銅カルボキシル化合物を得る例

10 精製水60 mlに水酸化銅（和光純薬工業株式会社製）1. 95 gと無水酢酸3 mlを加えた。さらに64重量%のヒドラジン抱水物1. 6 mlを加え、25℃で攪拌したところ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、60 nm、300 μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は100 nmであった。

15 ＜実施例8＞ 反応時に塩基性化合物を加える例－1

無水硫酸銅（和光純薬工業（株）製）32 g（0. 2 mol）を精製水600 mlに溶解させ、30℃で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）20 mlを加えた。数分後、攪拌しながら1 M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）300 mlとヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）15 ml
20 を加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、15 nm、220 μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は50 nmであった。

＜実施例9＞ 反応時に塩基性化合物を加える例－2

25 水酸化銅（和光純薬工業（株）製）19. 5 g（0. 2 mol）を精製水600 mlに溶解させ、30℃で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）20 mlを加えた。数分後、攪拌しながら1 M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）30 mlとヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）12 mlを加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、20 nm、130 μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコ

ロイド分散液中の平均二次粒径は55nmであった。

<実施例10> 反応時に塩基性化合物を加える例-3

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3g（0.2mol）を精製水600mlに溶解させ、30℃で攪拌しながら無水酢酸（和光純薬工業（株）製）205mlを加えた。数分後、攪拌しながら1M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）300mlとヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）15mlを加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、15nm、180μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は45nmであった。

10 <実施例11> 反応時に塩基性化合物を加える例-4

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3g（0.2mol）を精製水600mlに溶解させ、30℃で攪拌しながらプロピオン酸（和光純薬工業（株）製）20mlを加えた。数分後、攪拌しながら1M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）10mlとヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）7.515mlを加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、20nm、250μmであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は50nmであった。

<実施例12> 反応時に塩基性化合物を加える例-5

硝酸銅（和光純薬工業（株）製）47.3g（0.2mol）を精製水60020mlに溶解させ、30℃で攪拌しながら酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）8.2gを加えた。数分後、攪拌しながら1M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業（株）製）40mlとヒドラジン抱水物（和光純薬工業（株）製）7.5mlを加えて反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、20nm、240μmであった。実施例1と同様の方法で得ら25れたコロイド分散液中の平均二次粒径は60nmであった。

<実施例13> ヒドラジン誘導体を還元剤に用いる例

300mlビーカーに無水酢酸銅3.6gと精製水30mlを加え、20分攪拌した。反応液温度を30℃に設定し、攪拌しながらβ-ヒドロキシエチルヒドラジン（日本ヒドラジン工業株式会社製）を2mlを加え、20分間反応させ酸

化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、30 nm、200 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は85 nmであった。

<実施例14> 希釈したヒドラジンを還元剤に用いる例－1

- 5 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.1になるように40重量%のヒドラジン水溶液（抱水ヒドラジンを希釈して作成）3.9 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、22 nm、150 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中
- 10 の平均二次粒径は80 nmであった。

<実施例15> 希釈したヒドラジンを還元剤に用いる例－2

- 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.1になるように20重量%のヒドラジン水溶液（抱水ヒドラジンを希釈して作成）7.8 mlを加えて反応
- 15 させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、30 nm、250 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は90 nmであった。

<実施例16> 希釈したヒドラジンを還元剤に用いる例－3

- 無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 gに精製水70 mlを加えた。25
- 20 ℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.1になるように5重量%のヒドラジン水溶液（抱水ヒドラジンを希釈して作成）31.2 mlを加えて反応させ酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、40 nm、200 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は100 nmであった。

- 25 <実施例17> 加熱により軟凝集体を形成する例－1

酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）2.7 gをジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）90 mlに懸濁し、水0.9 gを加えて、190℃で3時間加熱反応させ、黄色の酸化第一銅コロイド分散液を一旦得た後に、温度を維持したままさらに30分間加熱反応して、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、

平均2次粒径はそれぞれ、90 nm、290 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は150 nmであった。

<実施例18> 加熱により軟凝集体を形成する例-2

- 銅メトキシド（和光純薬工業株式会社製）1.9 gをジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）90 mlに懸濁し、水0.9 gを加えて、190℃で1時間加熱反応させ、黄色の酸化第一銅コロイド分散液を一旦得た後に、温度を維持したままさらに20分間加熱反応して、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、80 nm、90 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は150 nmであった。

10 <実施例19> 加熱により軟凝集体を形成する例-3

- 銅アセチルアセトナト（和光純薬工業株式会社製）4.0 gをジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）90 mlに懸濁し、水0.9 gを加えて、190℃で3時間加熱反応させ、黄色の酸化第一銅コロイド分散液を一旦得た後に、温度を維持したままさらに30分間加熱反応して、酸化第一銅の沈殿物を得た。
- 15 平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、80 nm、100 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は170 nmであった。

<実施例20> アルコール化合物を添加して軟凝集体を得る例

- 酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）2.7 gをジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）90 mlに懸濁し、水0.9 gを加えて、190℃で3時間加熱反応させ、黄色の酸化第一銅コロイド分散液を一旦得た後に、この分散液にエタノールを300 ml加え、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、90 nm、150 μ mであった。実施例1と同様の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は180 nmであった。

25 <実施例21> 反応溶媒にアルコール化合物を加えて軟凝集体を得る例

- 酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）2.7 gをジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製）90 mlに懸濁し、水0.9 gとオクタノール0.5 gを加えて、190℃で3時間加熱反応させ、酸化第一銅の沈殿物を得た。平均一次粒径、平均2次粒径はそれぞれ、95 nm、100 μ mであった。実施例1と同様

の方法で得られたコロイド分散液中の平均二次粒径は180nmであった。

<実施例22> 酸化第一銅超微粒子分散体を用いて銅薄膜を形成する例-1

- 実施例1と同様の方法によって得られた酸化第一銅微粒子軟凝集体3.1gにジエチレングリコール6.0gと添加剤としてポリエチレングリコール（平均分子量200、和光純薬工業（株）製）3.0gを加えた。超音波分散を施して、酸化第一銅超微粒子コロイド分散液を調製した。この分散液を一辺の長さが120mmの正方形のガラス板上に、塗布厚50μmのバーコーターで50mm×100mmの面積に塗布を行った。塗布したガラス板を、窒素ガス気流下のホットプレート上で350℃で1時間焼成し、ガラス板上に銅薄膜を得た。得られた銅薄膜は、厚み2.5μm、体積抵抗値 $7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

<実施例23> 酸化第一銅超微粒子コロイド分散体を用いて銅配線を形成する例-2

- 実施例1と同様の方法によって得られた酸化第一銅微粒子軟凝集体1.0gにジエチレングリコール6.0gと添加剤としてポリエチレングリコール（平均分子量200、和光純薬工業（株）製）1.0gを加えた。超音波分散を施して、酸化第一銅超微粒子コロイド分散液を調製した。このコロイド分散液中の酸化第一銅超微粒子の二次粒径は100nmであった。この分散液をインクジェット方式のプリント・ヘッドのインクカートリッジに充填し、専用のプリンタに装着した。本実施例では、このインクジェット方式として、ピエゾ方式のプリント・ヘッドを用いた。スライドガラス上に、平均液量4ピコリットルでインクを噴射し、膜厚5μm、100μmの線幅の直線パターンを印刷した。この印刷後、ガラス基板を窒素ガス雰囲気中で350℃/1時間の熱処理を施し、酸化第一銅の還元を行った。得られた金属配線のパターンの抵抗は、 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な値であった。

- 25 <実施例24> 還元剤を含有する酸化第一銅超微粒子分散体の例

実施例1と同様の方法によって得られた酸化第一銅微粒子軟凝集体3.0gにエチレングリコール6.0gと還元剤として炭酸ヒドラジン0.4gを加え、超音波分散を施して、酸化第一銅超微粒子分散体を調製した。実施例22と同様にガラス基板上にバーコート塗布した後に、窒素雰囲気中で昇温したところ、20

0℃という低温で銅が生成するのが確認された。

<比較例 1> 添加するヒドラジン量が規定量より多い場合

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 g に精製水 70 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 5.5 になるように 64 重量%のヒドラジン抱水物 12.0 ml を加えて反応させると、生成物には金属銅が約 20 重量%含まれていた。

<比較例 2> 添加するヒドラジン量が規定量より少ない場合

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 g に精製水 70 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 0.3 になるように 64 重量%のヒドラジン抱水物 0.66 ml を加えて反応させたところ、酸化第一銅の沈殿物を得たが、得られた酸化第一銅の平均 1 次粒径は 200 nm と大きかった。

<比較例 3> 銅カルボキシル化合物以外の銅塩を原料に用いた場合－1

塩化銅（和光純薬工業株式会社製）0.22 g に精製水 10 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対塩化銅のモル比が 0.6 になるように 64 重量%のヒドラジン抱水物 50 μ l を加えて反応させたが、酸化第一銅微粒子は得られず、銅が生成した。

<比較例 4> 銅カルボキシル化合物以外の銅塩を原料に用いた場合－2

硫酸銅（和光純薬工業株式会社製）0.26 g に精製水 10 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対硫酸銅のモル比が 0.6 になるように 64 重量%のヒドラジン抱水物 50 μ l を加えて反応させたが、酸化第一銅微粒子は得られず、生成物の主成分は銅であった。

<比較例 5> 銅カルボキシル化合物以外の銅塩を原料に用いた場合－3

水酸化銅（和光純薬工業株式会社製）0.16 g に精製水 10 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対水酸化銅のモル比が 0.9 になるように 64 重量%のヒドラジン抱水物 75 μ l を加えて反応させたところ、酸化第一銅の沈殿が得られたが、平均 1 次粒径は 300 nm と大きかった。

<比較例 6> 反応液が水を含まない場合

無水酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）8 g にジエチレングリコール 70 ml を加えた。室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 1.2 にな

るように64重量%のヒドラジン抱水物2.6mlを加えて反応させた所、得られた沈殿物は酸化第一銅ではなく、銅であった。

＜比較例7＞ 軟凝集化工程を行わない例

- 実施例20と同様に、酢酸銅（和光純薬工業株式会社製）2.7gをジエチレ
5 ングリコール（和光純薬工業株式会社製）90mlに懸濁し、水0.9gを加え
て、190℃で3時間加熱反応させ、黄色の酸化第一銅コロイド分散液を得た。
酸化第一銅微粒子は反応液中に浮遊しており、これを回収するには遠心分離工程
が必要であった。この遠心分離工程には、まず、得られたコロイド分散液を遠沈
管に重さをそろえて分ける作業が必要であり、その後で、遠沈管をローターにセ
10 ットし、このローターを遠心分離機で遠心させる作業が伴い、非常に時間がかか
った。

請求の範囲

1. 平均1次粒径及び平均2次粒径が、それぞれ100nm以下、0.2 μ m以上である酸化銅超微粒子軟凝集体。
- 5 2. 平均1次粒径が25nm以下である請求項1に記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。
3. 平均1次粒径が10nm以下である請求項1に記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。
4. 粒子表面に界面活性剤又は嵩高い有機化合物を有しない、請求項1～3
- 10 のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体。
5. 貧分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させることによって、酸化銅超微粒子の生成と同時に、それらの軟凝集体を形成することを含む、請求項1～4のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
6. 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させること、及びその後酸化銅超微
- 15 粒子間に凝集力を加えて酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを含む、請求項1～4のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
7. 良分散媒中で酸化銅超微粒子を生成させると同時に、酸化銅超微粒子間に凝集力を加えて酸化銅超微粒子の軟凝集体を形成することを含む、請求項1～4のいずれかに記載の酸化銅超微粒子軟凝集体の製造方法。
- 20 8. 第1溶媒中で、平均1次粒径100nm以下の酸化銅超微粒子を合成すると同時に、平均2次粒径が0.2 μ m以上の酸化銅超微粒子軟凝集体を得る第1工程と、該第1工程で得られた軟凝集体を第1溶媒から分離する第2工程、第2工程で分離された軟凝集体を第2溶媒に再分散させて酸化銅超微粒子分散体を得る第3工程を含む酸化銅超微粒子分散体の製造方法。
- 25 9. 第3工程で得られる酸化銅超微粒子分散体が、酸化銅超微粒子が分散体中において浮遊したコロイド状態にある、請求項8に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。
10. コロイド状態にある酸化銅超微粒子分散体中において、酸化銅超微粒子の平均2次粒径が、200nm未満である、請求項9に記載の酸化銅超微粒子

分散体の製造方法。

11. 第2溶媒が酸化銅超微粒子の分散補助剤を含有する、請求項8～10のいずれかに記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

12. 分散補助剤が多価アルコールである、請求項11に記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

13. 多価アルコールの炭素数が10以下であることを特徴とする、請求項12記載の酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

14. 請求項8～13のいずれかの製造方法によって得られる、酸化銅超微粒子分散体。

15. 酸化銅超微粒子を還元しうる還元剤を分散体中に0.01～50重量%含有する、請求項14に記載の酸化第一銅超微粒子分散体。

16. 平均1次粒径及び平均2次粒径が、それぞれ100nm以下、0.2μm未満である、酸化銅超微粒子。

17. 平均1次粒径が、25nm以下である、請求項15に記載の酸化銅超微粒子。

18. 平均1次粒径が、10nm以下である、請求項15に記載の酸化銅超微粒子。

19. 粒子表面に界面活性剤あるいは嵩高い有機化合物を有しない、請求項16～18のいずれかに記載の酸化銅超微粒子。

20. 請求項1～4のいずれかの酸化銅超微粒子軟凝集体を分散して酸化銅超微粒子を得ることを含む、請求項16～19のいずれかに記載の酸化銅超微粒子の製造方法。

21. 分散媒中に浮遊した状態にある請求項16～19のいずれかの酸化銅超微粒子を含む、酸化銅超微粒子コロイド分散液。

22. 酸化銅超微粒子の総重量が全分散液重量に対し10重量%以上である、請求項21に記載の酸化銅超微粒子コロイド分散液。

23. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項1～4のいずれかに記載の、酸化銅超微粒子軟凝集体。

24. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項5～7のいずれかに記載の、酸化

銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

25. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項8～13記載の、酸化銅超微粒子分散体の製造方法。

26. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項14又は15記載の、酸化銅超微粒子分散体。

27. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項16～19のいずれかに記載の、酸化銅超微粒子。

28. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項20記載の、酸化銅超微粒子の製造方法。

29. 酸化銅が酸化第一銅である、請求項21又は22記載の、酸化銅超微粒子コロイド分散液。

30. 水を10重量%以上含む水溶液中において、銅カルボキシル化合物を、銅カルボキシル化合物1モルに対し0.4～5.0モルのヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて還元して酸化第一銅超微粒子を製造することを含む、請求項23に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

31. 前記溶液中に、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物およびアミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機化合物が含まれている、請求項30記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

32. ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を用いて銅カルボキシル化合物を還元する際に、塩基性化合物を加えることをさらに含む、請求項30または31に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

33. 銅カルボキシル化合物が酢酸銅である、請求項30～32のいずれかに記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

34. ヒドラジンおよび／またはヒドラジン誘導体を20重量%より高い濃度に溶液に溶解させて反応液に添加する、請求項30～33のいずれかに記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

35. 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で160℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液

を得ること、及び同コロイド分散液をさらに加熱して酸化第一銅超微粒子を軟凝集させることを含む、請求項 2 3 に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

3 6. 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物
5 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で 1 6 0℃以上の温度で加熱・還元して、酸化第一銅超微粒子のコロイド分散液を得ること、及びその後この分散液に酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを含む、請求項 2 3 に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

3 7. 銅カルボキシル化合物、銅アルコキシ化合物及び銅ジケトナト化合物
10 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の銅化合物を、ジエチレングリコール中で 1 6 0℃以上の温度で加熱・還元すること、及び同時にジエチレングリコール中に、反応温度でジエチレングリコールに可溶な酸化第一銅超微粒子の凝集剤を添加することを含む、請求項 2 3 に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

15 3 8. 凝集剤がモノアルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、アミド化合物及びイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 3 6 または 3 7 に記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

3 9. ジエチレングリコール中に、銅化合物 1 モルに対し、3 0 モル以下の
20 水を含むことを特徴とする、請求項 3 5 ～ 3 7 いずれかに記載の酸化第一銅超微粒子軟凝集体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.

PCT/JP03/15435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00-57/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>P, X</u> P, Y	JP 2002-362909 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Description; page 2, right column, line 21 to page 8, line 47 (Family: none)	<u>1-29, 35-39,</u> 30-34
<u>X</u> Y	JP 02-145422 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 04 June, 1990 (04.06.90), Claims; description; page 1, lower right column, line 2 to page 2, upper right column, line 2, lower left column, line 2 to page 3, lower left column, line 20 (Family: none)	<u>1-5, 8-11,</u> <u>14-29</u> 6-7, 12-13, 30-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15435

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u>	EP 355885 A (NORDDEUT AFFINERIE AG.), 28 February, 1990 (28.02.90), Full description & JP 02-102124 A	<u>1-5, 9-11,</u> <u>14-29</u>
Y		6-8, 12-13, 30-39
A	JP 07-232919 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; description; page 2, left column, line 37 to page 14, right column, line 31 (Family: none)	1-39
A	JP 11-349328 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full description (Family: none)	1-39

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 1/00-57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PY	JP2002-362909 A (株式会社日本触媒) 2002.12.18 明細書第2頁右欄第21行~第8頁第47 行 (ファミリーなし)	1-29, 35-39 30-34
X Y	JP 02-145422 A (同和鉱業株式会社) 1990.06.04 請求の範囲、明細書第1頁右下欄第2行~ 第2頁右上欄第2行、第2頁左下欄第2行~第3頁左下欄第20行 (ファミリーなし)	1-5, 8-11, 14- 29 6-7, 12-13, 30 -39

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 355885 A (NORDDEUT AFFINERIE AG)	1-5, 9-11, 14-
Y	1990. 02. 28 明細書全文 & JP 02-10212 4 A	29 6-8, 12-13, 30 -39
A	JP 07-232919 A (株式会社日本触媒) 1995. 09. 05 請求の範囲、明細書第2頁左欄第37行～ 第14頁右欄第31行 (ファミリーなし)	1-39
A	JP 11-349328 A (東邦チタニウム株式会社) 1999. 12. 21 明細書全文 (ファミリーなし)	1-39